

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032056

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 04-186924

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1992

(72)Inventor : NARUSE MITSURU
MORI YASUTOMO

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat-sensitive recording material superior in keeping quality such as water resistance, plasticizer resistance and moreover superior in drying and curing properties after coating of resin.

CONSTITUTION: This is a heat-sensitive recording material for which copolymeric resin to be obtained by polymerizing acrylic amide or metacrylic amide, a copolymerizable vinyl monomer and a vinyl monomer which is copolymerizable and having an acetoacetyl group or a functional group convertible into the acetoacetyl group is used as the resin of a protective layer or an under layer or back coating layer in the presence of an acrylic or acrylic copolymer sheet or an emulsion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3124383

[Date of registration] 27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-32056

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int. Cl.⁵
B41M 5/26

識別記号

F I

6956-2H

B41M 5/18

101

E

審査請求 未請求 請求項の数3 (全8頁)

(21) 出願番号 特願平4-186924

(22) 出願日 平成4年(1992)7月14日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 成瀬 充

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 森 泰智

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性に優れ、しかも樹脂の塗布後の乾燥、硬化性に優れた感熱記録材料を提供するものである。

【構成】 保護層さらにはアンダー層、バックコート層の樹脂として、アクリル系又はアクリル系共重合体のシード又はエマルジョン存在下で、アクリルアミド又はメタアクリルアミドおよび共重合可能なビニル単量体と、共重合可能でアセトアセチル基あるいはアセトアセチル基に変換可能な官能基を有するビニル単量体を重合して得られる共重合体樹脂を用いることを特徴とする感熱記録材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、さらに該感熱記録層上に樹脂を主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、該樹脂として、アクリル系又はアクリル系共重合体のシード又はエマルジョン存在下で、アクリルアミド又はメタアクリルアミドおよび共重合可能なビニル単量体と、共重合可能でアセトアセチル基あるいはアセトアセチル基に変換可能な官能基を有するビニル単量体を重合して得られる共重合体樹脂を用いることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 支持体と感熱記録層の間に、請求項 1 で規定した樹脂を主成分としたアンダー層を設ける請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 支持体の裏面に請求項 1 で規定した樹脂を主成分としたバックコート層を設けた請求項 1 記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱により呈色する感熱記録層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】紙、フィルム等の支持体上に、例えばロイコ染料と熱によりロイコ染料を呈色させる酸性物質からなる化合物を主成分とした感熱層を設けた感熱材料は、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光、ストロボランプ等で加熱することで発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べ、記録に煩雑な操作、装置が不要であり、短時間で記録できるため、ファクシミリ、券売機、電子計算機、レコーダー、ラベル等、多方向の記録材料として用いられている。

【0003】しかしながら、この種の感熱記録材料は、水やODAやDOP等の可塑剤に接触すると画像が消失したり、エタノール、酢酸エチル等の溶剤により白色部が発色したり、画像信頼性に劣るという欠点が存在する。

【0004】これらの改善として、感熱層上に保護層を設けることが提案されている（特開昭54-128347号、特開昭54-3594号）。このような保護層には耐油性、耐可塑剤性を高めるために、水溶性樹脂例えばポリビニルアルコールとその変性タイプ、でん粉とその変性タイプ等が有効であるという提案（特開昭56-126193号、特開昭56-13993号）や、水性エマルジョンを使用する提案（特開昭54-128347号、特開昭60-193693号、特開昭61-37467号）がなされている。

【0005】しかしながら、水溶性樹脂を用いた保護層は耐水性に欠ける、記録時に記録ヘッドと樹脂層とが粘着する（スティッキング）、塗布時の保護層の乾燥が遅い、等の弱点を有している場合が多く、水性エマルジョ

ン樹脂の場合は、水溶性樹脂に比べ保存性特に耐可塑剤性、耐油性等に劣る場合が多い。

【0006】これらの改善として、コアにアクリル系又はアクリル共重合体、シエルにアクリルアミド又はメタアクリルアミドおよび共重合可能なビニル単量体の共重合体をもつコア／シエル型水性エマルジョン樹脂を使用することで、耐可塑剤型、耐油性等の保存性や、乾燥性等にすぐれた感熱材料が得られたが、耐水性に関してはまだ不十分であり、耐水化に特定の限られた架橋剤を必要とする。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記コア／シエル型水性エマルジョンの欠点である耐水性を改善することで、耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性に優れ、しかも塗布後の保護層の乾燥、硬化性に優れた感熱記録材料を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に熱により呈色する感熱記録層、さらに該感熱記録層上に樹脂を主成分とする保護層あるいは支持体裏面に樹脂を主成分としたバックコート層、あるいは支持体と感熱発色層の間に樹脂を主成分としたアンダー層を設けた感熱記録材料において、アクリル系又はアクリル系共重合体のシード又はエマルジョン（コア）存在下で、アクリルアミド又はメタアクリルアミドおよび共重合可能なビニル単量体と、共重合可能でアセトアセチル基あるいはアセトアセチル基に変換可能な官能基を有するビニル単量体を重合（シエル）して得られる共重合体樹脂、つまりコア／シエル型水性エマルジョン樹脂のシエル部にアセトアセチル基を導入した水性エマルジョン樹脂を使用することで、耐水性、耐可塑剤性にすぐれ、しかも塗布後の保護層、中間層の乾燥性に優れた感熱記録材料が得られる。

【0009】本発明に使用される樹脂のコアに使用されるアクリル系又はアクリル共重合体の単体として、例えば、アクリルニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクロレイン、アクリロフェノンおよび各々の2種類以上の共重合物が挙げられる。しかしこれらに限定されるものではない。

【0010】シエルに使用されるビニル単量体は、例えば、ポリビニルアルコール、アクリロニトリル、塩化ビニルのようなハロゲン化ビニル、スチレン、アクリル酸およびその誘導体（アクリル酸エステル等）、メタクリル酸、メタクリル酸の誘導体、塩化ビニリデンのようなハロゲン化ビニリデン、シアン化ビニリデン、アクリルアミド、アクロレインとその誘導体、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル等さまざまなビニルエステル、ビニルアルコール誘導体、エチレン、プロピレン等の α オレフィンスルホン酸、アリルス

10

20

30

40

50

ルホン酸、スルホン酸マレートなどのオレフィンスルホン酸およびオレフィンスルホン酸塩、N-ビニルジメチルアミンなどのビニルアミン等が挙げられる。しかしこれらに限定されるものではない。

【0011】アセトアセチル基に変換可能な官能基を有するビニル単量体とは、ポリビニルアルコールのような水酸基、酢酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられるが、アセトアセチル基に変換可能な樹脂なら使用可能である。これらはガス状ジケテンを添加させるか又はアセト酢酸エステルとのエステル変換反応によってアセチル化させるがアセチル化の方法はこれに特に限定するものではない。

【0012】シエル部樹脂に対するアセトアセチル化度は、目的とする感熱記録体の品質に応じて適宜選択されるものであり、一般には0.1~20モル%好ましくは0.5~10モル%の範囲である。

【0013】本発明に使用する樹脂は、また公知の樹脂、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、澱粉及びその誘導体、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその誘導体、スチレン/アクリル酸共重合体及びその誘導体、ポリ(メタ)アクリルアミド及びそれらの誘導体、スチレン/アクリル酸/アクリルアミド共重合体、アミノ基変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、水性ポリエステル、水性ポリウレタン、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体及びその誘導体等の水溶性樹脂や、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸エステル系(共)重合体、スチレン/アクリル系共重合体、エポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル及びこれらの誘導体の併用も出来る。

【0014】また本発明使用の樹脂は、硬化剤を添加すると取分硬化性に優れた樹脂層が得られるため本発明の望ましい実施態様の一つである。かかる硬化剤としては、樹脂成分中の親水基と架橋し耐水化合物を促進する以下の如き物質が例示される。ホルマリン、グリオキサール、グリシン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、ジメチロール尿素、ケテンダイマー、ジアルデヒド澱粉、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂、ケトン-アルデヒド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、硼酸、硝砂、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、Ti、Zr、Alなどのアルコキシド等。また、本発明に係る保護層には以上の樹脂の他に従来より用いられている公知の補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水

酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。また熱可融性物質として、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、p-ベンジルビフェニルその他の熱可融性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

【0015】本発明において熱により呈色させる方式として、ロイコ染料と顕色剤との発色反応を利用するもの、ジアゾ化合物とカップラーの反応を利用するもの、イソシアナートとアミンの反応を利用するもの等があるが、特に発色方式は限定されるものではない。ここでは、一般的なロイコ染料を用いた方式について説明を進める。

【0016】本発明において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0017】3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)-フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-アミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロロアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルア

ニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(α -クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、6'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(α -クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-

ベンゾフルオラン等。

【0018】また本発明で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0019】4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(α -メチルフェノール)、4, 4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-ジフェノールスルホン、4, 4'-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、5-クロロ-サリチルアニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシシクミル)ベンゼン、2, 4'-ジフェノールスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS等。

【0020】本発明においては、前記ロイコ染料、顔色

剤及び補助成分を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。

【0021】また、本発明においては、前記ロイコ染料、顕色剤及び補助成分と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤等を併用することができる。この

(感熱発色層の形成)

(A液)

| | |
|---|-----|
| 3 - (N-メチル-N-シクロヘキシル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン | 10部 |
| ポリビニルアルコール 10%水溶液 | 10部 |
| 水 | 80部 |

(B液)

| | |
|---|-----|
| 4 - ヒドロキシフェニル - 4' - イソプロポキシフェニルスルホン | 10部 |
| 炭酸カルシウム | 10部 |
| 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル) ガタン | 5部 |
| ポリビニルアルコール | 20部 |
| 水 | 55部 |

A, B各液ともサンドミルにて24時間分散し、各分散液A, BをA : B = 1 : 3に混合することで感熱発色層塗布液を得た。これを坪量50 g/m²の上質紙上に乾

(保護層形成)

(C液)

| | |
|-------------------|-----|
| カオリン | 10部 |
| ポリビニルアルコール 10%水溶液 | 10部 |
| 水 | 80部 |

これらをサンドミルにて15時間分散し、カオリン分散液を得た。

(D~N液)

| | |
|--------------------|-----|
| カオリン分散液 (C液) | 30部 |
| 樹脂(*1) 10%水溶又は分散液 | 30部 |
| 架橋剤(*2) 10%水溶又は分散液 | 5部 |

場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

【0022】本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた発色画像及び地肌部の安定性を利用し、感熱記録型ラベルシートや、感熱記録型磁気券紙として有利に利用することができる。感熱記録型ラベルシートの場合、支持体の一方の面に、前記したロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱発色層と前記保護層を設け、支持体の他方の面に、接着剤層を介して剥離台紙を設ければよく、磁気券紙の場合は、この剥離台紙に代えて、強磁性体と結合剤とを主成分とする磁気記録層を設ければよい。

【0023】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお以下の部及び%はいずれも重量基準である。

【0024】

燥量5 g/m²になるように塗布、乾燥し、感熱発色層を得た。

【0025】

【0026】

水

34部

(*1, *2は表1を参照)

D~N液を各々感熱発色層済紙上に乾燥重量が3g/m

にスーパーカレンダーにて表面処理を行い実施例1~4、比較例1~8のサンプルを得た。

'になるように塗布乾燥し、保護層済紙を各々得た。更

【0027】

(アンダー層、バックコート層の形成)

(O液)

カオリン分散液(A液)

20部

樹脂10%水溶又は分散液

40部

架橋剤10%水溶又は分散液

8部

水

49部

実施例3の感熱発色層、保護層形成済紙の裏面又は中間層に乾燥重量が3g/m²になるように上記(O液)を塗布乾燥後、カレンダーを行い、実施例5並びに実施例6の感熱記録材を得た。又、比較例1、比較例3の感熱発色層、保護層形成済紙の裏面又は中間層に乾燥重量が3g/m²になるように上記(O液)を塗布乾燥後、

カレンダーを行い、比較例9~12を得た。

【0028】以上の実施例をまとめて表1に又、比較例をまとめて表2に示す。

【0029】

【表1】

| | 保 護 層 | | アンダー | バックコート |
|------|--|-----------------------|-------------------------|----------------|
| | 樹 脂 | 架橋剤 | | |
| 実施例1 | アセトアセチル変性ビニル、アクリルニトリル アクリルアミド重合体 (XFE 1845 EX2のアセチル変性 EX19三井東圧化学社製) | な し | — | — |
| 実施例2 | アセトアセチル変性ビニル、アクリルニトリル アクリルアミド重合体(XFE1845EX 20三井東圧) (但し実施例1の2倍当量のア セトアセチル基を持つ) | な し | — | — |
| 実施例3 | 実施例1に同じ | メチロール樹脂 (XH-3三井東圧) | — | — |
| 実施例4 | 実施例2に同じ | 実施例3に同じ | — | — |
| 実施例5 | 実施例3に同じ | 実施例3に 同じ | 実施例3のオ ーバーコート に同じ | |
| 実施例6 | 実施例3に同じ | 実施例3に 同じ | | オーバーコート に同じ |

【0030】

【表2】

| | 保 護 層 | | アンダーコート | バックコート |
|--------|---|-------------------------|-------------------|-------------------|
| | 樹 脂 | 架橋剤 | | |
| 比較例 1 | ポリビニルアルコール樹脂 (PVA-318 クラレ社製) | なし | — | — |
| 比較例 2 | カルボキシル変性ポリビニルアルコール (PVA-117 クラレ社製) | なし | — | — |
| 比較例 3 | アセトアセチル化ポリビニルアルコール (Z-200 日本合成化学社製) | なし | — | — |
| 比較例 4 | アクリルニトリル、アクリルアミド共重合体 (XFE1845 EX2 三井東圧化学社製) | なし | — | — |
| 比較例 5 | 比較例 1 に同じ | メチロール樹脂 (XH-3 三井東圧化学社製) | — | — |
| 比較例 6 | 比較例 2 に同じ | 比較例 5 に同じ | — | — |
| 比較例 7 | 比較例 3 に同じ | 比較例 5 に同じ | — | — |
| 比較例 8 | 比較例 4 に同じ | 比較例 5 に同じ | — | — |
| 比較例 9 | 比較例 1 に同じ | 比較例 5 に同じ | 比較例 1 のオーバーコートに同じ | — |
| 比較例 10 | 比較例 1 に同じ | 比較例 5 に同じ | | 比較例 1 のオーバーコートに同じ |
| 比較例 11 | 比較例 3 に同じ | 比較例 5 に同じ | 比較例 3 のオーバーコートに同じ | |
| 比較例 12 | 比較例 3 に同じ | 比較例 5 に同じ | | 比較例 3 のオーバーコートに同じ |

【0031】次に上記実施例並びに比較例について、耐水性、耐可塑性、樹脂の乾燥についてテストした結果を表3に示す。

【0032】耐水性テスト（反応性）はサンプルを40℃、16時間放置後、水中に16時間浸したものを指でこすりハガレ度合を見る。◎…全く剥離なし、○…強くこすると少し剥離、△…強くこすると剥離、×△…こすると少し剥離、×…さすだけで剥離。

【0033】耐可塑性テストは、サンプルにマクベス濃度計で1.30の濃度に熱ブロックで印字後、DOA

を表面および裏面に塗布し、40℃、16時間放置後、印字部の濃度を測定する。

【0034】樹脂層の乾燥テストは、40℃、風速約15m/sの温風をもって乾燥する。○…乾燥に時間がかからない（5秒未満）、△…乾燥に少し時間がかかる（10秒未満5秒以上）、×…乾燥にかなり時間がかかる（10秒以上）

【0035】

【表3】

| | 耐水性 | | 耐可塑剤性 | | 樹脂層の乾燥 |
|--------|-----|---|--------|--------|--------|
| | 表 | 裏 | 表 | 裏 | |
| 実施例 1 | △ | — | 1. 2 7 | 0. 4 2 | ○ |
| 実施例 2 | △ | — | 1. 1 8 | 0. 3 6 | ○ |
| 実施例 3 | ○ | — | 1. 2 8 | 0. 5 4 | ○ |
| 実施例 4 | ◎ | — | 1. 1 9 | 0. 6 4 | ○ |
| 実施例 5 | ○ | — | 1. 2 8 | 1. 2 4 | ○ |
| 実施例 6 | ○ | ○ | 1. 2 8 | 1. 2 5 | ○ |
| 比較例 1 | × | — | 1. 1 6 | 0. 3 2 | × |
| 比較例 2 | × | — | 1. 1 5 | 0. 3 1 | × |
| 比較例 3 | ×△ | — | 1. 2 0 | 0. 3 1 | △ |
| 比較例 4 | ×△ | — | 1. 2 4 | 0. 4 1 | ○ |
| 比較例 5 | × | — | 1. 2 0 | 0. 4 1 | × |
| 比較例 6 | × | — | 1. 2 0 | 0. 3 6 | × |
| 比較例 7 | △ | — | 1. 2 3 | 0. 4 0 | △ |
| 比較例 8 | △ | — | 1. 2 9 | 0. 3 4 | ○ |
| 比較例 9 | × | — | 1. 2 0 | 1. 1 9 | × |
| 比較例 10 | × | × | 1. 2 1 | 1. 2 2 | × |
| 比較例 11 | △ | — | 1. 2 4 | 1. 2 5 | △ |
| 比較例 12 | △ | △ | 1. 2 3 | 1. 2 4 | △ |

【0036】

【発明の効果】本発明は、特定の樹脂を保護層、さらにはアンダー層、バックコート層に用いることにより、耐可塑剤性、耐油性が良く、又、耐水性、塗布時の樹脂乾

燥性にも優れた感熱記録材料が得られる。又、結果的に耐スティッキング性、耐ブロッキング性の強いものである。